

OXIDE COLOR TREATMENT FOR A STAINLESS STEEL

Patent number: KR9103037
Publication date: 1991-05-17
Inventor: AN WOON-SON (KR); LEE KYUNG-CHOL (KR)
Applicant: AN UN SUN (KR)
Classification:
- international: C23C28/00; C23C28/00; (IPC1-7): C23C28/00
- european:
Application number: KR19890004273 19890331
Priority number(s): KR19890004273 19890331

Report a data error here

Abstract of KR9103037

A method for emitting the pretty coherent light in the surface of stainless steel comprises (a) removing the passive state film including the absorbed oxygen by dipping the stainless steel in strong oxidation solution, (b) increasing a colouring element like Cr etc. by means of cathodic treatment in Cr plating solution, and (c) oxidizing elements of surface layer by uniformly heating to 450-500 deg.C and forming the oxidation ion film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23C 28/00

(45) 공고일자 1991년05월17일
(11) 공고번호 특 1991-0003037

(21) 출원번호	특 1989-0004273	(65) 공개번호	특 1990-0014632
(22) 출원일자	1989년03월31일	(43) 공개일자	1990년10월24일
(71) 출원인	안운선 서울특별시 서대문구 연희동 69-59		

(72) 발명자 안운선
서울특별시 서대문구 연희동 69-59
이경철
경상북도 상주시 서문동 22
(74) 대리인 이승초

심사관 : 서병영 (특허공보 제2292호)

(54) 스테인레스강의 산화착색방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

스테인레스강의 산화착색방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 스테인레스강의 표면을 산화처리하여 착색시키는 방법에 관한 것이다.

좀더 상세하게 설명하면 스테인레스 강의 표면에 있는 일부 금속원소를 산화시키고 또 산화된 원소들의 일부와 산소흡착층을 용해시켜 낸 다음에 크롬 도금용액속에서 음극처리하여 표면층의 크롬산화상태와 그의 농도를 조절한 다음 공기중에서 450-500℃로 가열하므로 스테인레스 표면에 여러가지 원하는 색을 나타나게 하는 스테인레스 강의 산화착색방법에 관한 것이다.

종래의 스테인레스 강의 산화착색방법은 영국의 아이엔씨오(INCO)법이 널리 알려져 있어 영국특허(UK pat, 275, 781)에도 공지되어 있으며, 이 방법은 스테인레스 강을 산성크롬산 용액에 침지시켜서 철, 니켈, 크롬의 산화물로 이루어진 1μm전후의 산화물층을 형성시키고 이 산화물층의 두께차에 의한 빛의 간섭작용에 의해서 여러가지 색을 나타나게 한다.

이와같이 처리한 스테인레스 강의 표면에는 무수한 미세동공들이 형성되므로 이를 크롬도금액에 침지하여 음극처리함으로써 동공속에 크롬을 석출시켜서 메꾸어주고 아울러 산화물층에 대한 부착력을 증가시키고 있는 것이다.

이 INCO 법으로 원하는 색을 얻기 위해서는 산성크롬산 용액속에 침지시킨 스테인레스 강의 기준전극(보통으로는 백금전극)에 대한 표면 산화전위차의 변화를 모니터(Monitor)한다. 이 산화전위차는 시간이 경과함에 따라서 처음에는 작은 극대 봉우리(peak)를 나타내다가 다시 꾸준히 증가하게 되는 데 이산화전위차에 따라서 표면의 색이 달라지므로 스테인레스강 표면의 색을 원하는 대로 조절할수 있는 것이다. 그러나 이 방법은 산성크롬산 용액의 농도와 조성이 매번 사용할 때마다 점차적으로 변하고 또 스테인레스강의 조성이나 낱알크기(grain size)등이 제조 조건에 따라서 다소의 차이가 있는 까닭에 동일 산화전위차를 가지고도 똑같은 색상을 나타낼수 없기 때문에 실제 작업에 있어서는 고도의 숙련이 필요하게 되어 있다.

본 발명자는 산성크롬산 용액속에서 산화전위차로서 발색을 조절하는 불확실한 방법에 의존하지 않고 좀더 실용적으로 확실하게 원하는 색상으로 균일하게 조절함으로써 효율적이며 상업적으로 가치 있는 착색 스테인레스 강을 제조하려는 데에 그 목적이 있다.

본 방법에서는 산성크롬산 용액과 크롬도금액등을 이용하여 스테인레스 강 표면의 크롬조성을 변화시킨 다음 공기중에서 열처리 방법으로 착색층을 성장시키면서 분광계를 이용하여 원하는 색상을 조절하게 하는 것이다. 더욱 구체적으로 상술하면, 스테인레스강을 산성크롬산용 용액이나 산성과망간산용액 또는 이들의 혼합용액에 침지시키면 표면의 부동상태(passive state)를 파괴시키게 된다.

이와같이 처리를 하고 난후의 용액을 분석해 본 결과, 스테인레스 강의 표면으로부터 일차적으로 철이 용해되어 나오고, 크롬은 3가상태(Cr⁺³)로 산화되어 조금 지체되어서는 니켈이 용해되어 나오는

사실을 알게되었다.

그리고 그 스테인레스강의 표면을 X-선 광전자분광법으로 조사해본 결과 스테인레스강의 표면에 흡착되어 있던 산소가 이 처리과정에서 제거된다는 사실도 확인하였다. 또한 이와같은 처리가 끝나면 스테인레스 강 표면에는 옅은 청색이나 보라색등이 나타나는데 종래의 방법에서는 이 과정에서 최종적으로 목표로 하는 색을 얻게 되는 것이다.

이때의 착색층은 밀착성이 약하고 또 표면광택과 색상이 미려하지 못해서 미처 상업적인 가치를 가질 정도로 진하고 아름답지 않으므로 본 발명에서는 최종적으로 얻으려는 색과 직접적인 관계가 없게 되는 것이다. 이때 나타난 색은 표면의 부동상태 피막을 제거하는 과정에서 필연적으로 생긴것에 불과하다.

본 방법에서는 산화액의 온도를 약 70-80℃로 하여 2-3분 정도를 침지시키면 스테인레스 강의 백금기준 전극에 대한 산화전위차는 약 2mV가 되고 시간이 더경과하면 약 10mV 까지 증가하고, 표면의 색이 옅은 갈색으로부터 시작하여 갈색→옅은 청색→청색→황금색 등으로 변화하게 된다.

그러나 본 발명의 방법에서는 이 전위차를 꼭 측정할 필요가 있는 것은 아니다.

산화액의 온도는 전체가 균일하도록 교반하여야 하며 산화액의 농도가 변하지 않도록 수분의 증발등을 억제하는 것이 바람직하다.

스테인레스강 표면의 크롬농도를 증가시키면 더욱 고운 색상을 얻을수 있으므로, 부동상태를 제거한 스테인레스 강을 크롬도금액에 넣고 음극처리를 하므로써 표면층의 크롬농도를 상대적으로 증가시킨다.

크롬도금액의 조성은 공지된 크롬도금액이 사용되나, 다만 이때 도금이 너무 많이 되어서 표면이 완전히 크롬금속으로 덮이지 않도록 주의하여야 함은 물론이다. 산화액처리에서 3가의 크롬(Cr^{+3})상태로 된 크롬의 일부가 이때 금속상태로 환원되는지의 여부는 분명치 않다.

음극처리에 필요한 전류밀도는 약 $450mA/cm^2$ 가 적당하며 용액의 온도는 약 40-50℃로 유지하도록 한다.

음극처리시간에 따라 스테인레스 강표면의 색은 변하게 되는데 실제적으로는 가능한한 산화처리시의 색상과 동일한 색상으로 처리하는 것이 바람직하다.

음극처리가 끝나면 증류수등으로 충분히 씻고 끓는 물속에 약 30초간 침지하여 씻은 다음 잘 건조한다.

이와같이 표면조성을 변화시킨 다음에 공기중에서 약 400-500℃ 정도로 균일하게 가열해주면 스테인레스강 표면의 색은 여러단계로 다시 변화가 진행된다.

예를들면 부동상태가 파괴되고 음극처리가 끝난 옅은 청색의 스테인레스 강을 음극처리하여 옅은 보라색(또는 붉은 색)이 나타난 다음에 열처리를 하면 맑은 보라색→짙은 청색→황금색 등으로 변하는 것을 볼수가 있다.

이와같이 변화하는 색을 비색법이나 비색분광계를 이용하여 모니터하면서 원하는 색에서 가열을 중지하고, 공기중에서 서서히 냉각시키면 밀착성이 우수하고 광택과 색채가 매우 아름다운 산화착색표면을 얻게 된다.

이와같이 처리한 스테인레스강 표면은 산화상태의 크롬을 위주로 한 철, 니켈 이온등과 산소음이온의 피막으로 형성되어서 산화상태의 크롬층과 산소피막사이에서의 반사빛의 간섭효과에 의해서 여러가지 원하는 아름다운 색을 나타내게 되며, 이 착색층은 알칼리 또는 산용액등에 접촉시키는 등의 극단적인 화학환경에 노출시키지 않는 한 상당히 안정하며 상온의 공기중에서는 거의 변색되지 않는 특징이 있을 뿐아니라 기계적 충격이나 모래분사(Sand Blast)에도 잘 견딜수 있다.

본 발명의 착색방법을 실시예로서 상세히 설명하면 아래와 같다.

[산화액의 제조]

- 1) 무수크롬산(CrO_3) 250g을 소량의 증류수에 용해시킨다.
- 2) 여기에 진한 황산 500g을 서서히 냉각하면서 가한다.
- 3) 위의 용액을 증류수에 묽혀서 1ℓ가 되게 하고,
- 4) 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$) 5g 과 과망간산칼륨($KMnO_4$) 5g을 첨가하여 용해시킨다.

[크롬도금액의 제조]

- 1) 무수크롬산(CrO_3) 250g을 소량의 증류수에 용해시킨다.
- 2) 여기에 진한 황산 500g을 서서히 냉각하면서 가한다.
- 3) 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$) 5g과 황산크롬($Cr_2(SO_4)_3$) 5g을 첨가하여 용해하고 ; 증류수로 1ℓ가 되도록 묽힌다.

[실시예 1]

[청색 착색]

스테인레스 강판(KS 27종 STS 304)를 연성세제 또는 금속 탈제용액으로 깨끗하게 세척하고, 물로 충

분히 씻는다.

이때 표면에 스크래치가 생기지 않도록 주의해야 한다.

광화어니일링(Bright annealing)의 경우에는 공정이 끝난 후에도 이런 스크래치가 그대로 남아있게 되므로 주의할 필요가 있다.

산화액중에 약 2-3분간 침지하여 얇은 갈색착색된 스테인레스 강판은 산화액에서 꺼내어 증류수로 충분히 씻고 이어서 크롬도금액에 넣고 백금판 또는 납판을 양극으로 하여 음극처리한다.

전류밀도는 약 450mA/cm²로 하며, 이때의 용액온도는 약 40-50℃로 유지한다.

약 15분간 음극처리하면 다음의 표 1에서와 같이 처리시간에 따라 표면의 색이 변한다.

[표 1 얇은 갈색표면의 음극처리시간에 따른 색의 변화]

시간(분)	0	5	10	15	20	25	30
색 상	얇은 갈색	얇은 갈색	갈색	짙은 갈색	짙은 갈색	짙은 갈색	얇은 갈색

약 15분 정도 음극처리한 짙은 갈색의 스테인레스 강의 시료를 증류수로 충분히 씻은 다음, 끓는 물속에 약 30초 동안 넣었다가 끓는 물로 충분히 씻은 다음 얼룩이 보이지 않도록 잘 건조한다.

음극처리와 수세처리한 스테인레스 강판을 공기중에서 약 500℃로 가열하면 다음 표2에서와 같이 가열시간에 따라 변색되므로 원하는 색상에서 열처리를 중단하고 실온에서 서서히 냉각시킨다. 약 10분간 열처리하면 짙은 청색의 밀착성이 뛰어나고 광택이나 색채가 매우 아름다운 표면이 나타난다.

[표 2 열처리 시간에 따른 색의 변화]

시간(분)	0	1	3	5	7	10	15	20	25
색 상	갈색	짙은 갈색	얇은 보라색	붉은 보라색	붉은 청색	짙은 청색	얇은 청색	무색	노란색

[실시에 2]

[황금색착색]

실시에 1에서와 동일하게 세척한 스테인레스강판을 산화액중에 약 6분간 침지하여 얇은 청색이 나타나게 한 다음, 충분히 씻고 크롬도금액에서 음극처리하면 표3과 같이 색이 변화한다.

[표 3 얇은 청색 표면의 음극처리 시간에 따른 색의 변화]

시간(분)	0	5	10	15	20	25	30
색 상	얇은 청색	얇은 보라색	붉은 보라색	얇은 붉은 색	짙은 붉은 색	짙은 붉은 색	붉은 청록색

약 15분간 음극처리하여 얇은 붉은색이 나타나게 한 다음 수세한 다음 열처리하면 표4와 같이 색이 변화한다.

[표 4 열처리 시간에 따른 색의 변화]

시간(분)	1	3	5	7	10	15
색 상	붉은색	붉은 금색	황금색	진한 붉은금색	보라색	진한 보라색

약5분간 열처리하여 황금색을 얻었다.

[실시에 3]

[보라색 착색]

실시에 1에서와 동일하게 처리한 스테인레스 강판을 산화액중에서 붉은기 있는 얇은 황금색이 나오게 하고 실시에1에서와 동일하게 수세한 다음 크롬도금액에서 음극처리하면 표 5와같이 색이 변화한다.

[표 5 옅은 황금색 표면의 음극처리 시간에 따른 색의 변화]

시간(분)	0	5	10	15	20	25	30
색상	옅은 금색	전한 붉은 금색	붉은 색	옅은 보라색	옅은 보라색	푸른 보라색	푸른 보라색

약 15분간 음극처리하여 옅은 보라색이 되게 한 후 수세하고 열처리하면 표 6과 같이 색이 변화한다. 약 5분간 열처리하여 보라색을 얻었다.

[표 6 열처리시간에 따른 색의 변화]

시간(분)	0	3	5	7	10	15
색상	옅은 보라색	옅은 보라색	보라색	푸른 보라색	청색	짙은 청색

본 발명의 방법은 상기의 실시예에 국한되지는 아니한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

스테인레스 강의 표면을 산성크롬산 용액이나 산성과망간산염 용액과 같은 강한 산화액에 침지시켜서 금속표면에 흡착되어 있던 산소와 표면성분중의 철 및 일부 성분을 제거시키므로써 부동상태 피막을 제거한 다음, 크롬도금액 또는 기타 금속 도금액중에서 음극처리를 하여 스테인레스 강 표면에 크롬등 발색원소 조성을 증가시키고, 끝으로 이 표면을 공기중에서 균일하게 450-500℃로 가열하여 표면층 원소를 산화시키는 동시에 산화이온 피막을 형성하여 아름다운 간섭광을 나타나게 하는 스테인레스강의 표면 산화착색방법이다.